



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

See 6,335,071

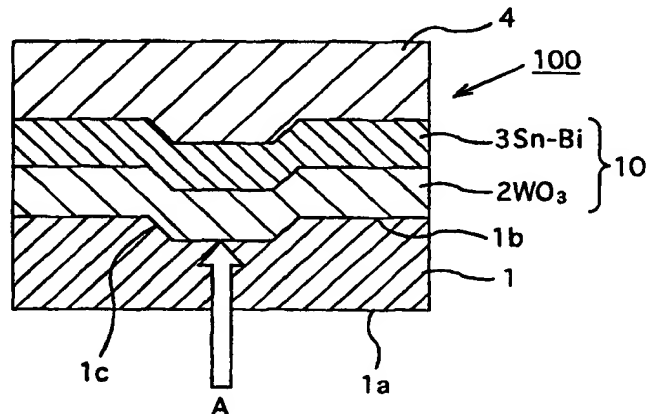
<p>(51) 国際特許分類6 G11B 7/24, B41M 5/26</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/04536</p> <p>(43) 国際公開日 2000年1月27日(27.01.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03784</p> <p>(22) 国際出願日 1999年7月13日(13.07.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/199074 1998年7月14日(14.07.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 豊田中央研究所 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO)[JP/JP] 〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41番地の1 Aichi, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 深野達雄(FUKANO, Tatsuo)[JP/JP] 加藤直彦(KATO, Naohiko)[JP/JP] 竹田康彦(TAKEDA, Yasuhiko)[JP/JP] 武市晃洋(TAKEICHI, Akihiro)[JP/JP] 元廣友美(MOTOHIRO, Tomoyoshi)[JP/JP] 〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41番地の1 株式会社 豊田中央研究所内 Aichi, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 大川 宏(OHKAWA, Hiroshi) 〒450-0002 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目2番5号 Aichi, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54)Title: STORAGE MEMBER

(54)発明の名称 記憶部材

(57) Abstract

An optical disk including a recording film having a multilayer structure and adapted for recording information by changing the optical characteristics of the recording film by projecting a laser beam, comprising a substrate (1) having a guide groove (1c) in its surface (1b), and a multilayer structure formed on the surface (1b) and including a WO<sub>3</sub> film (2), which is a second layer, needing an energy of about 470 kJ to release 1 mol of oxygen molecules, an Sn-43 atomic% Bi film (3), which is a first layer, containing Sn which generates an energy of about 610 kJ when bonded to 1 mol of oxygen molecules and having a melting point of about 139°C, and a resin film (4). The Sn-43 atomic% Bi film (3) is partially turned to a liquid phase when irradiated with a recording laser beam, and then the films (2, 3) react with each other. Consequently, the optical characteristics of a recording layer (10) are changed, thus achieving recording. As a result, the recorded data holding characteristics are ensured, and the reactivity of the recording film is improved.



1: 基板  
1a: 案内溝形成面  
1c: 案内溝  
2: WO<sub>3</sub> 膜  
3: Sn-43原子%Bi膜  
4: 樹脂膜  
10: 記録膜

1 ... SUBSTRATE  
1a ... SURFACE WHERE GUIDE  
GROOVE IS FORMED  
1c ... GUIDE GROOVE  
2 ... WO<sub>3</sub> FILM  
3 ... Sn-43 atomic% Bi FILM  
4 ... RESIN FILM  
10 ... RECORDING FILM

積層構造を有する記録膜を有し、レーザ光を照射することによって記録膜の光学特性を変化させて情報を記録する光ディスクにおいて、基板1の案内溝1c形成面1b上には、酸素分子1mol量を解離するときに必要なエネルギーが約470kJである第2の層としてのWO<sub>3</sub>膜2、酸素分子1mol量と結合するときに発生するエネルギーが約610kJであるSnを含有し、且つ、融点が約139℃である第1の層としてのSn-43原子%Bi膜3、樹脂膜4が順次積層形成されている。記録レーザ光が照射されるとSn-43原子%Bi膜3の一部が液相となり、両膜2、3が反応して、記録膜10の光学特性が変化し記録がなされるようになっている。その結果、記録データの保持特性を確保しつつ記録膜の反応性を向上させる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GB	ガボン	LS	リソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GD	グレナダ	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GE	グルジア	LV	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GH	ガーナ	MA	モロッコ	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GM	ガンビア	MC	モナコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	HR	クロアチア	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CI	コートジボワール	IN	インド	NE	ネジエール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CJ	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

## 明 細 書

## 記憶部材

## 技術分野

本発明は、光や熱等の外部エネルギーを付与することによって記録膜の光学特性を変化させて情報を記録する記憶部材に関する。

## 背景技術

従来、酸化還元型の記録膜をもつ記憶部材として、例えば次のものが知られている。

特開平2-152029号公報記載の光情報記録媒体は、Al、CuまたはAg等からなる金属層（第1層）と、SまたはSeまたはこれらの混合物よりなる層（第2層）との積層膜を記録膜とするものである。また、特開昭60-99699号公報には、支持体の上に低融点金属たとえばIn、Snの1種以上とMoO<sub>3</sub>および／またはGa<sub>2</sub>S<sub>3</sub>の混合層を記録膜とするものが開示されている。さらに、米国特許第5,459,018号明細書には、第1の物質としてAlやFeなどの金属を用い、第2の物質としてTeO<sub>2</sub>やIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの酸化物を用い、これらの物質を混在させて単層または交互に積層した積層膜とした記憶部材が開示されている。

これらの記録膜をもつ光情報記録媒体は、記録用レーザ光を照射（外部エネルギーを付与）することによって記録膜が物理的および／または化学的に変質し、反射率等の光学特性が変化する。この光学特性の変化を用いて情報を記録することができる。

しかしながら、これらの記録膜の内、記録膜が第1の物質と第2の物質との混合物の層で形成されているものは第1の物質と第2の物質とが混合されているため、非記録時においても第1の物質と第2の物質とが僅かに反応してしまう等、経時劣化が厳しいことが容易に考えられる。記録膜が第1の物質の層と第2の物質の層との積層構造を採るものは、第1の物質と第2の物質との接触面積が少ないため、記録時に大きなエネルギーを必要とする。

本発明は安定性が高くかつ記録時に大きなエネルギーを必要としない記憶部材を提供することを第1の目的とする。

さらに好ましくは、記録されている部分と記録されていない部分との差違がより鮮明な記録特性の優れた記憶部材を提供することを目的とする。

さらに好ましくは、製造の容易な記憶部材を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

本発明者は、記録膜を少なくとも2層以上の積層構造を有するものとし、第1の物質と第2の物質との接触面積を少なくし、経時変化の少ない安定な記憶媒体とすると共に、記録時に記録膜を構成する第1の反応物質の層を溶融させ、液状で反応させることにより、少ないエネルギーで反応を可能とさせることに思い至った。

そして、第1の物質を反射率の高い金属とすることにより、金属層の表面を反射面として機能させ、記録されている部分と記録されていない部分との差違がより鮮明な記録特性の優れた記憶部材とすることができることに思い至った。

さらに、金属層を2つ以上の組成部分または2つ以上の結晶状態の異なる相が存在する物質とすることにより、第2の物質との反応を所定のエネルギーの付与された時のみとし、製造時には反応が進行しないようにして、記憶部材が容易に製造できるものとするに思い至った。

そして、記録膜を構成する第1の層、第2の層の構成物質について、種々実験検討し、本発明を完成させたものである。

すなわち、本発明は、第1の層を、酸素分子1mol量と結合するときが発生するエネルギー（以下、酸素結合エネルギーという）が500kJ以上であり、且つ、融点または分解温度が100℃以上300℃以下である金属および／または前記金属の1種以上を含む物質を有するものとし、第2の層を、酸素分子1mol量を解離するときに必要なエネルギー（以下、酸素解離エネルギーという）が550kJ以下である酸化物および酸素を構成要素とする物質のうちの1種以上を含む物質を有するものとし、更に第1の層と第2の層とを、外部エネルギー付与により発熱反応をする組合せとしたことを特徴としている。

本発明では、第1の層を上記融点または分解温度の範囲とすることで、低い外

部エネルギーで第1の層を液相とすることができ、両層の反応（固相－液相反応）の反応性向上がなされる。第1の層を構成する金属の融点または分解温度が100℃未満だと記録データの耐熱性が低下する。また300℃を越えると大きな外部エネルギーが必要となり、好ましくない。

また、両層の反応を発熱反応としているため、逆方向に反応が進むことが無く記録データの保持特性を確保できる。

第1の層を構成する金属の酸素結合エネルギーが500kJ未満だと、反応性が低下し、コントラストが悪くなる。また、第2の層の酸素解離エネルギーが550kJより大きいと、酸素が酸素解離エネルギーしにくくなり、反応性が低下するため好ましくない。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例1に係る光ディスクの一部断面構造を示す。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の記憶部材は、少なくとも2層以上の積層構造を有する記録膜を有する。記録膜の反応性を向上させるために、第1の層と第2の層とは接していることが好ましい。

また、第1の層を構成する金属は、少なくともSnまたはInを含むものとするのが好ましい。これらの金属およびこれらの金属を含む合金はその融点が低く、かつその表面の反射特性に優れ、記録部分と非記録部分とのコントラストを高くすることができる。

第2の層を構成する酸化物および酸素を構成要素とする物質はMo、WおよびTiの1種以上を含むものが好ましい。

さらに、第1の層の物質が、2つ以上の組成部分または2つ以上の結晶状態の異なる相が存在する物質とするのが好ましい。

ここで、この第1の層を構成する金属および／または前記金属の1種以上を含む物質としては、元素の周期表における1族、2族、及び、Ga、In、Tl、Sn、Pb、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Cd、Hgのうち少なくとも1つを含む物質を採用できる。ここで、例えば1族元素としてはLi、Na、K

等、2族元素としてはMg、Ca等が挙げられる。

また、上記第2の層を構成する酸化物および酸素を構成要素とする物質としては、元素の周期表における6族、8族、9族、11族、及び、Ti、V、Mn、Ni、Re、Cd、Hg、As、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te、Ce、Pr、Tbのうち少なくとも1つの元素を含む物質を採用できる。ここで、例えば6族元素としてはCr、Mo、W等、8族元素としてはFe、Ru等、9族元素としてはCo、Rh、Ir等、11族元素としてはCu、Ag、Au等が挙げられる。

また、反応を誘起させるための外部エネルギーはレーザー光、超音波あるいは熱に限定されるものではなく、光全般、電磁波、音波、放射線、衝撃力、歪み等であってもよい。また、上記各実施形態を適宜組み合わせたものとして良いことは勿論である。

また、前記第1の層は、酸素結合エネルギーが500kJ以上であり、且つ、融点または分解温度が、100℃以上300℃以下であれば、金属間化合物、窒化物、炭化物、珪化物、硼化物、硫化物、セレン化物、テルル化物、燐化物、砒化物、アンチモン化物、及びこれらを含む化合物のうちの少なくとも1種を有するものでもよい。

#### (実施例1)

本実施例1の光記憶部材は、外部エネルギーとして記録用レーザー光を照射することにより、記録膜を化学的に反応させて情報を記録する記憶部材である。この光記憶部材は、例えば、音楽やデータ等が記録される光ディスクに使用可能である。

図1に本実施例1の光ディスク（記憶部材）100の一部断面構造を示す。この光ディスク100は全体として円盤状をなしており、図1に示す様に複数の層が積層形成されたものである。1は円盤（例えば厚さ1.2mm）状に形成された例えばポリカーボネート製の透明な基板である。光情報の記録、再生のためのレーザー光は、基板1の一方面1aから矢印Aのように入射する。基板1のレーザー光入射側である一方面1aは平滑面であり、他方面1bにはレーザー光を導くためのスパイラル又は同心円状の案内溝（トラック）1cが形成されている。

基板 1 の他方面 1 b 上には、第 2 の層としての  $WO_3$  膜 2 が形成され、 $WO_3$  膜 2 の上には、第 1 の層としての Sn-Bi 原子% 3 膜（以下、単に Sn-Bi 膜という）3 が形成されている。ここで、上記両膜 2、3 により、光ディスク 100 における記録膜 10 が構成される。さらに、Sn-Bi 膜 3 の上には、記録膜 10 を覆って保護するための紫外線硬化樹脂からなる樹脂膜（樹脂保護層）4 が成膜されている。

ここで、 $WO_3$  膜 2 を形成する  $WO_3$  の酸素解離エネルギーは約 470 kJ である。また、Sn-Bi 膜 3 の Sn-Bi の融点は約 139°C、また、酸素結合エネルギーは約 610 kJ と推定される。そして、両膜 2、3 の反応は発熱反応である。

次に、この光ディスク 100 の製造方法を説明する。

一方面 1 a を平滑面、他方面 1 b に案内溝 1 c を形成した、厚さ 1.2 mm のポリカーボネート製の円盤状の基板 1 を用意した。この基板 1 の他方面 1 b 上に、まず、RF マグネトロンスパッタ法により、 $WO_3$  膜 2 を、スパッタガス種（ガス圧比）： $O_2 / (O_2 + Ar) = 0.1$ 、スパッタガス圧： $5 \times 10^{-3}$  Torr、投入電力：100～400 W の成膜条件にて、 $WO_3$  ターゲットを用いて 176 nm 成膜した。

引き続き、真空を破らずに、RF マグネトロンスパッタ法により、Sn-Bi 膜 3 を、スパッタガス種：Ar、スパッタガス圧： $3 \times 10^{-3}$  Torr、投入電力：50～200 W の成膜条件により、Sn-Bi ターゲットを用いて 70 nm 成膜した。最後に、紫外線硬化樹脂をスピンコート法により塗布し、高圧水銀ランプを用いてこの紫外線硬化樹脂を硬化させて樹脂膜 4 を形成し、本実施例 1 の光ディスク 100 を作製した。

本実施例 1 の光ディスク 100 の記録作用は、次のようである。光ディスク 100 の案内溝 1 c 部分において、記録レーザ光は、主に  $WO_3$  膜 2 と Sn-Bi 膜 3 の界面付近、及び Sn-Bi 膜 3 内で吸収され、光エネルギーが熱に変わる。これによりレーザ光が照射された部分の Sn-Bi 膜 3 の一部が融解すると同時に、レーザ光の照射条件によっては、Sn-Bi 膜 3 の一部に穴が形成され、これとともに  $WO_3$  膜 2 と融解した Sn-Bi との間に反応が誘起される。

このとき、 $WO_3$  膜 2 から融解した Sn-Bi へ酸素が供給され、Sn または

Bi、あるいは両方ともに、全部または一部が酸化物に変化する。一方、 $WO_3$ 膜2の全部または一部は酸素欠損構造をとり、 $WO_{2.83}$ 等の膜となる。 $WO_3$ 膜は透光性の膜であり、Sn-Bi膜は金属光沢を有する膜であり、SnまたはBi酸化物は黒っぽく、 $WO_{2.83}$ 膜は青く着色して見える光吸収性の膜である。

記録前では、Sn-Bi膜3の効果により、再生レーザー光は十分に反射されるが、記録レーザー光が入射した部分では、Sn-Bi膜3に穴が形成されているとともに、特に $WO_{2.83}$ 膜の効果により、再生レーザー光は吸収され、反射光量が記録前に比べて格段に減少する。このように、記録膜10において、光記録特性である反射光量が相違した部分が形成される。この作用により本実施例1の光ディスク100にデータ等が記憶される。

ところで、本実施例の記録膜10の反応が発熱反応であることから、記録レーザー光によって一度反応が進行すれば、逆の反応は起こらない。そのため、結果的に、記録データの優れた保持特性を確保できる。

また、本実施例1の光ディスクでは、記録レーザー光が照射された部分のSn-Bi膜3の一部が約139℃という低い温度で融解する。このため、 $WO_3$ 膜2とSn-Bi膜3との熱誘起に伴う反応が、固相と液相との反応となる。この固相と液相の反応は固相と固相との固相間の反応に比べて、反応速度が速いという利点を有している。そのため、結果的に、記録レーザーパワーの低減、記録線速度の向上に繋がり、記録膜10の反応性を向上させることができる。

ここで、本実施例の記憶部材の性能を示す。

上記製造方法にて作製された光ディスク100に、平滑面1a側から、波長：780nmのレーザー光を、NA（開口数）：0.5の対物レンズを通して、Sn-Bi膜3面上に集光し、記録を行った。このとき、線速度：2.8m/sec、記録周波数：400kHz、記録レーザー波形：デューティー比50%の矩形波、とした。

このときの光ディスク100の特性は、未記録部反射率：45%、記録レーザーパワー：6mW、C/N：52dB、変調度：90%であった。このように、本例では、低い記録レーザーパワーで記録可能とでき、記録膜10の反応性を向上させることができた。

さらに、この記録済みの光ディスク100を、耐環境試験として、温度60℃、



相対湿度 60%RH の環境下で 48 時間保持した。この後、再度、C/N、反射率、変調度を測定したところ、測定誤差範囲内で何れの特性も変化が認められ無いことが確認でき、良好な記録データの保持特性を示した。

ここで、本実施例の記憶部材 100 が低い記録パワーで記録できるような、第 1 の層の材料と第 2 の層の材料の組み合わせにも係わらず、第 2 の層として  $\text{WO}_3$  膜 2 を成膜した後に、第 1 の層として融点の低い  $\text{Sn}-\text{Bi}$  膜 3 を成膜しても、成膜中の不要な反応が抑制されるのは次のようなことが原因として考えられる。

前記したように、 $\text{WO}_3$  の酸素解離エネルギーは約 470 kJ である。一方、 $\text{Sn}$  の酸素結合エネルギーは 610 kJ であり、 $\text{Bi}$  の酸素結合エネルギーは 410 kJ である。したがって、 $\text{WO}_3$  と  $\text{Sn}$  の反応は発熱反応であり、 $\text{WO}_3$  と  $\text{Sn}$  は反応し易い組み合わせである。一方、 $\text{WO}_3$  と  $\text{Bi}$  の反応は吸熱反応であり、 $\text{WO}_3$  と  $\text{Bi}$  は反応しにくい組み合わせである。

本実施例の記憶部材のように、第 1 の層に  $\text{Sn}-43$  原子%  $\text{Bi}$  を用いた場合、第 1 の層は、 $\text{Sn}$  または  $\text{Sn}$  成分の多い  $\text{Sn}$  合金の微細な領域 P と、 $\text{Bi}$  または  $\text{Bi}$  成分の多い  $\text{Bi}$  合金の微細な領域 Q との少なくとも 2 つ以上の層から構成されることになる。

これは、 $\text{Sn}-43$  原子% 金属が、共晶性の金属であることによる。なお、領域 P の結晶は正方構造を有し、領域 Q の結晶は菱面体構造を有する。したがって、本実施例の場合、第 2 の  $\text{WO}_3$  膜 2 は、反応性の高い微細領域 P と反応性の低い微細領域 Q とによって第 1 の層の  $\text{Sn}-\text{Bi}$  膜 3 と接している。この微細領域 Q の存在によって、成膜時の反応が抑制されていると考えられる。

## (実施例 2)

本実施例 2 の光ディスクは実施例 1 の光ディスクの第 1 の層を形成する物質および第 2 の層を形成する物質を代えたもので、その他は実施例 1 の光ディスクと同じである。

実施例 2 の光ディスクも実施例 1 の光ディスクと同じ基板を用いた。この基盤のトラックが形成された面上に、第 1 の層としての窒素含有  $\text{Sn}-43$  原子%  $\text{Bi}$  膜 (以下、単に N :  $\text{Sn}-\text{Bi}$  膜という) が形成され、この N :  $\text{Sn}-\text{Bi}$  膜の上には、第 2 層としての  $\text{WO}_3$  膜が形成されている。ここで、上記両膜により、

この光ディスクの記録膜が構成される。さらに、 $WO_3$ 膜3の上には、記録膜を覆って保護するための紫外線硬化樹脂からなる樹脂膜が成膜されている。

ここで、実施例2の光ディスクの記録膜を構成する両膜の反応は、実施例1と同様に発熱反応である。また、 $N:Sn-Bi$ 膜を構成する $N:Sn-Bi$ の融点は $Sn-Bi$ とほぼ同じ程度であった。これは、 $N:Sn-Bi$ 膜中に含まれる窒素量が少ないことに起因している。

次に、この実施例2の光ディスクの製造方法を説明する。

実施例1と同じポリカーボネート製基板を用意し、基板のトラックが形成されている面上に先ず、DCスパッタ法により、 $N:Sn-Bi$ 膜を、スパッタガス種（ガス圧比）： $N_2 / (N_2 + Ar) = 0.01$ 、スパッタガス圧： $5 \times 10^{-3} Torr$ 、投入電力： $0.5 \sim 3 kW$ の成膜条件にて、 $Sn-43$ 原子% $Bi$ ターゲットを用いて70nm成膜した。

引き続き、高周波チョッパー型のDCスパッタ法により、 $WO_3$ 膜をスパッタガス種： $O_2$ 、スパッタガス圧： $1 \times 10^{-2} Torr$ 、投入電力3～6kWの成膜条件により、 $W$ ターゲットを用いて20nm成膜した。最後に、紫外線硬化樹脂をスピンコート法によって塗布し、高圧水銀ランプを用いて該紫外線硬化樹脂を硬化させて樹脂膜を形成し、本実施例2の光ディスクを作製した。

本実施例2の光ディスクの記録作用は、次のようである。この光ディスク基板の平滑面からトラック状の案内溝部分に照射された記録レーザ光は、主に $N:Sn-Bi$ 膜内で吸収され、光エネルギーが熱に変わる。これによりレーザ光が照射された部分の $N:Sn-Bi$ 膜の一部または全部が融解する。これと同時に、 $N:Sn-Bi$ 膜の一部に穴が形成され、 $WO_3$ 膜と融解した $N:Sn-Bi$ 膜との間に反応が誘起される。

このとき、 $WO_3$ 膜から融解した $N:Sn-Bi$ 膜へ酸素が供給され、 $Sn$ または $Bi$ 、あるいは両方ともに、全部または一部が酸化物に変化する。一方、 $WO_3$ 膜の全部または一部は酸素欠損構造をとり、 $WO_{2.83}$ 等の膜となる。 $WO_3$ 膜は透光性の膜であり、 $N:Sn-Bi$ 膜は金属光沢を有する膜であり、 $Sn$ または $Bi$ 酸化物は黒っぽく、 $WO_{2.83}$ 膜は青く着色して見える光吸収性の膜である。

記録前では、 $N:Sn-Bi$ 膜の効果により、再生レーザ光は十分に反射され

るが、記録レーザ光が入射した部分は、N : Sn-Bi膜に穴が形成されているとともに、特にWO<sub>2.83</sub>膜の効果により、再生レーザ光は吸収され、反射光量が記録前に比べて格段に減少する。このように、記録膜において、光記録特性である反射光量が相違した部分が形成される。これにより本実施例2の光ディスクにデータ等が記憶できる。

また、本実施例2の光ディスクの場合も実施例1の光ディスクと同様に上記反応が発熱反応であることから、記録データ等の熱的安定性を向上させることに繋がり、記録データの保持特性を確保できる。さらに、実施例2の光ディスクの記録膜の反応も固相と液相との反応となるため、固相間の反応に比べて、反応速度が速いという利点を有している。このため、記録レーザパワーの低減、記録線速度の向上が可能となる。

ここで、本実施例2の光ディスクの性能を示す。

実施例2の光ディスクに、基板の平滑面側から、波長：780nmのレーザ光をNA：0.5の対物レンズを通して、N : Sn-Bi膜に集光し、記録を行った。このとき、線速度：5.6m/sec、記録周波数：800kHz、記録レーザ波形：デューティ比50%の矩形波、とした。

このときの光ディスクの特性は、未記録反射率：55%、記録レーザパワー：8mW、C/N：54dB、変調度：68%であった。このように、本実施例2の光ディスクでは、線速度が速いにも係わらず、比較的低いレーザパワーで記録が可能であった。

さらに、記録済のこの光ディスクを、耐環境試験として、温度60℃、相対湿度80%RHの環境下で48時間保持した後、再度、C/N、反射率、変調度を測定したところ、測定誤差内で何れの特性も変化が認められないことが確認でき、良好な記録データの保持特性を示した。

ここで、本実施例2の光ディスクが耐環境特性において良好な傾向を示すのは、第1の層として、窒素を含有したSn-Bi膜を用いたことによると推定される。

### (実施例3)

本実施例3の光ディスクは、実施例2の光ディスクのN : Sn-Bi膜の代わりにSn-42.5原子%Bi-1原子%Ge膜（以下、単にSn-Bi-Ge

膜という)を用いたところが異なる。その他は実施例2の光ディスクと同じである。

WO<sub>3</sub>膜を形成するWO<sub>3</sub>の酸素解離エネルギーは、約470kJである。一方、Sn-Bi-Ge膜を形成するSn-Bi-Geの融点は約140℃、また、酸素結合エネルギーは約610kJと推定される。従って、これらの膜の反応は発熱反応である。

なお、実施例3の光ディスクは次に示す方法で製造した。

実施例1の光ディスクと同じポリカーボネート製基板を用意し、基板のトラックを有する面上に先ず、DCスパッタ法により、Sn-Bi-Ge膜をスパッタガス種：Ar、スパッタガス圧： $5 \times 10^{-3}$  Torr、投入電力：0.5～3kWの成膜条件にて、Sn-42.5・原子%Bi-1原子%Geターゲットを用いて70nm成膜とした。

引き続き、実施例2と同様にして、WO<sub>3</sub>膜を20nm成膜し、最後に、樹脂膜を形成し、光ディスクを作製した。

本実施例3の光ディスクの機能も実施例2の光ディスクの機能と同じである。

また、本実施例3の光ディスクの場合も実施例1、2の光ディスクと同様に記録膜の反応が発熱反応であることから、記録データ等の熱的安定性を向上させることに繋がり、記録データの保持特性を確保できる。さらに、この反応も固相と液相との反応となるため、単純な固相間の反応に比べて、反応速度が速いという利点を有しており、記録レーザーパワーの低減、記録線速度の向上に寄与している。

ここで、本実施例3の光ディスクの性能を示す。

上記製造方法にて作製された光ディスクに、基板の平滑面側から、波長：780nmのレーザー光をNA：0.5の対物レンズを通して、Sn-Bi-Ge膜面上に集光し、記録を行った。このとき、線速度：5.6m/sec、記録周波数：800kHz、記録レーザー波形：デューティー比50%の矩形波、とした。

このときの光ディスクの特性は、未記録部反射率：55%、記録レーザーパワー：8mW、C/N：55dB、変調度：70%であった。このように、本実施例3の光ディスクでも低い記録レーザーパワーで記録が可能であった。

さらに、記録済の光ディスクを、耐環境試験として、温度60℃、相対湿度85%RHの環境下で48時間保持した後、再度、C/N、反射率、変調度を測定

したところ、測定誤差内で何れの特性格も変化が認められないことが確認でき、良好な記録データの保持特性を示した。

ここで、本実施例3の光ディスクが湿度に対する耐環境特性において良好な傾向を示すのは、第1の層として、Geを僅かに含むSn-Bi膜を用いたことによると推定される。これは、高温環境において、SnやBiよりも湿度に対して酸化し易いGeが膜の界面で選択的に酸化されて、Ge酸化物がSn-Bi-Ge膜22を非常に薄い層として覆い、結果的に膜内部の酸化を抑える働きをしていると考えられる。

#### (実施例4)

本実施例4の光ディスクは、実施例2の光ディスクのN:Sn-Bi膜の代わりにIn-20原子%Pb膜（以下、単にIn-Pb膜という）を用いたことと、WO<sub>3</sub>膜の変わりにMoO<sub>3</sub>膜を用いたところが異なる。ここで、MoO<sub>3</sub>膜を形成するMoO<sub>3</sub>の酸素解離エネルギーは、約330kJである。一方、In-Pb膜を形成するIn-Pbの融点は約180℃、酸素結合エネルギーは約640kJである。これら両膜の反応は発熱反応である。

この実施例4の光ディスクは次の方法によって製造した。

実施例1と同じポリカーボネート製基板を用意し、基板のトラック溝を有する面上に先ず、DCスパッタ法により、In-Pb膜を、スパッタガス種：Ar、スパッタガス圧： $5 \times 10^{-3}$ Torr、投入電力：0.5kWの成膜条件にて、In-20原子%Pbターゲットを用いて45nm成膜とした。

引き続き、高周波チョッパー型DCスパッタ法により、MoO<sub>3</sub>膜をスパッタガス種：O<sub>2</sub>、スパッタガス圧： $1 \times 10^{-2}$ Torr、投入電力3～6kWの成膜条件により、Moターゲットを用いて20nm成膜した。最後に、紫外線硬化樹脂をスピンコート法により塗布し、高圧水銀ランプを用いて該紫外線硬化樹脂を硬化させて樹脂膜を形成し、光ディスクを作製した。

ここで、本実施例4の光ディスクは実施例1、2、3の光ディスクの場合と異なり、第1の層として単相のIn-Pb膜を用いたにも係わらず、成膜途中で、In-Pb膜とMoO<sub>3</sub>膜が反応しないのは、In-Pb膜をMoO<sub>3</sub>膜よりも先に成膜したことと、In-Pb膜の融点が比較的高いことに起因していると推

定される。

本実験に係る光ディスクの記録作用は、次のようである。光ディスクの案内溝部分において、記録レーザ光は、主に  $\text{In-Pb}$  膜内で吸収され、光エネルギーが熱に変わる。これによりレーザ光が照射された部分の  $\text{In-Pb}$  膜の一部または全部が融解すると同時に、 $\text{In-Pb}$  膜の一部に穴が形成され、これとともに  $\text{MoO}_3$  膜と融解した  $\text{In-Pb}$  との間に反応が誘起される。

このとき、 $\text{MoO}_3$  膜から融解した  $\text{In-Pb}$  へ酸素が供給され、 $\text{In}$  の全部または一部が酸化物に変化する。一方、 $\text{MoO}_3$  膜の全部または一部は酸素欠損し、 $\text{MoO}_{3-x}$  ( $2 \leq X < 3$ ) 膜となる。 $\text{MoO}_3$  膜は透光性の膜であり、 $\text{In-Pb}$  膜は金属光沢を有する膜であり、 $\text{In}$  酸化物は黒っぽく、 $\text{MoO}_2$  膜は青く着色して見える光吸収性の膜である。

記録前では、 $\text{In-Pb}$  膜の効果により、再生レーザ光は十分に反射されるが、記録レーザ光が入射した部分では、 $\text{In-Pb}$  に穴が形成されているとともに、特に  $\text{MoO}_{3-x}$  膜の効果により、再生レーザ光は吸収され、反射光量が記録前に比べて格段に減少するものと推定される。このように、記録膜において、光記録特性である反射光量が相違した部分が形成される。これが、本実施例 4 の光ディスクにデータ等が記録できる作用である。

また、本実施例 4 の光ディスクの場合も実施例 1、2、3 の光ディスクと同様に上記反応が発熱反応であることから、記録データ等の熱的安定性も向上させることに繋がり、記録データの保持特性を確保できる。さらに、上記反応も固相と液相との反応となるため、単純な固相間の反応に比べて、反応速度が速いという利点を有しており、記録レーザパワーの低減、記録線速度の向上に繋がり、記録膜の反応性を向上させることができる。

ここで、本実施例の性能を説明する。

本実施例 4 の光ディスクに、基板の平滑面側から、波長：780 nm のレーザ光を  $\text{NA} : 0.5$  の対物レンズを通して、 $\text{In-Pb}$  膜に上に集光し、記録を行った。このとき、線速度：2.8 m/sec、記録周波数：400 kHz、記録レーザ波形：デューティ比 50% の矩形波、とした。

このときの光ディスクの特性は、未記録部反射率：55%、記録レーザパワー：8 mW、 $\text{C/N} : 49 \text{ dB}$ 、変調度：80% であった。このように、本実施例

4の光ディスクでも、低いレーザパワーで記録が可能となった。

さらに、記録済の光ディスクを、耐環境試験として、温度70℃、相対湿度95%RHの環境下で48時間保持した。その後、再度、C/N、反射率、変調度を測定したところ、測定誤差内で何れの特性も変化が認められないことが確認でき、良好な記録データの保持特性を示した。

ここで、本実施例4の光ディスクが湿度に対する耐環境特性において良好な傾向を示すのは、第1の層として、湿度に対して内部酸化しにくいIn-Pb膜を用いたことによると推定される。

#### (実施例5)

この実施例5の光ディスクはグループ幅および深さの異なる基板を用いた。その他の部分は実施例1の光ディスクと同一である。なお、実施例5の光ディスクの基板のグループ幅は500nm、グループ深さは35nmである。

この実施例5の光ディスクは、波長：780nm、対物レンズNA：0.50のデータ記録装置にて、データを記録した後、波長：780nm、対物レンズNA：0.45のデータ再生装置及び、波長：650nm、対物レンズNA：0.35の再生装置のいずれの装置においてもデータの再生ができるという特長を有している。これは、CD-Rライターでデータを記録した後、CD-ROM及びDVD-ROMのいずれの装置でもデータが再生できるという他に例の無い特長に相当する。

尚、この特長を発現するための基板の案内溝の形状は上記の値に限定されるものではなく、波長：650nmの再生装置の対物レンズのNAを $\alpha$ としたとき、グループ幅 $w$ （単位：nm）及びグループ深さ $d$ （単位：単位nm）は以下に示す値の範囲内であれば良い。

グループ幅 $w$ は、400以上、 $(1749.5 - 3996.4 \times \alpha + 2416.9 \times \alpha^2)$  以下であること。

グループ深さ $d$ は、 $\{48.6 - 11.21 \times (w/100) + 1.41 \times (w/100)^2\}$  以上、 $\{280.9 - 839.8 \times \alpha + 761.1 \times \alpha^2 - 18.96 \times (w/100) + 18.32 \times \alpha \times (w/100) + 0.86 \times (w/100)^2\}$  以下であること。

なお、基板としてPET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムを用い、その一方の面上に、Gaが8.8原子%、Snが18.8原子%、Auが72.4原子%の組成を有するGa-Sn-Au膜（第1の層）、WO<sub>3</sub>膜（第2の層）、透明保護膜（樹脂保護層）を形成し、残りの他方の面には粘着層を形成した記憶部材とすることもできる。この記憶部材は、レーザ光にてデータと画像を記憶させた後、任意な場所に張り付けるようにして使用できる。

ここで、Ga-Sn-Au膜において、融点は約255℃、酸素結合エネルギーはGaが約740kJ、Snが約610kJであり、Ga-Sn-Au膜の酸素結合エネルギーは500kJ以上である。また、Ga-Sn-Au膜とWO<sub>3</sub>膜との反応は発熱反応である。

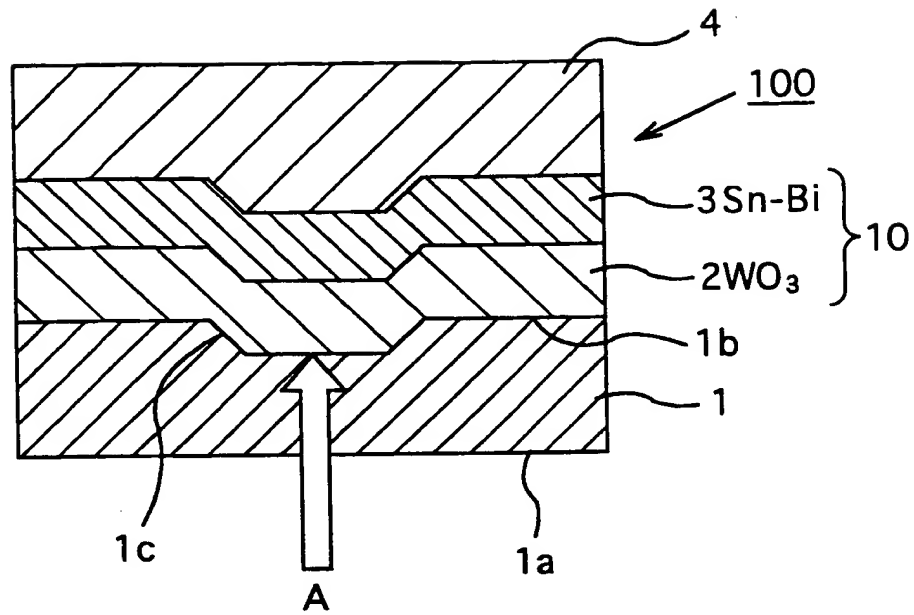
また、第1の層としてIn-48.3原子%Sn膜を用いてもよい。この膜の融点は120℃、酸素結合エネルギーは、Inが約640kJ、Snが約610kJである。



## 請 求 の 範 囲

1. 少なくとも積層された第1の層および第2の層からなる記録膜を有し、  
外部エネルギーを付与することによって前記第1の層と前記第2の層とを反応させ、前記記録膜の光学特性を変化させて情報を記録する記憶部材において、  
前記第1の層は、酸素分子1mol量と結合するときに発生するエネルギーが500kJ以上であり、且つ、融点または分解温度が、100℃以上300℃以下である金属および前記金属を含む物質のうち少なくとも1種を有し、  
前記第2の層は、酸素分子1mol量を解離するときに必要とするエネルギーが550kJ以下である酸化物および酸素を構成要素とする物質のうちの少なくとも1種を有し、  
前記外部エネルギー付与による前記第1の層と前記第2の層との反応は、発熱反応であることを特徴とする記憶部材。
2. 前記第1の層を構成する金属が、少なくともSnまたはInを含むことを特徴とする請求項1に記載の記憶部材。
3. 前記第2の層を構成する酸化物および酸素を構成要素とする物質が、Mo、WおよびTiの1種以上を含むことを特徴とする請求項1に記載の記憶部材。
4. 前記第1の層の物質が、該物質中に2つ以上の組成部分または2つ以上の結晶状態の異なる相が存在する物質を特徴とする請求項1に記載の記憶部材。

図 1



- 1 : 基板
- 1a : 案内溝形成面
- 1c : 案内溝
- 2 : WO<sub>3</sub> 膜
- 3 : Sn—43原子%Bi膜
- 4 : 樹脂膜
- 10 : 記録膜

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP99/03784

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>6</sup> G11B7/24, B41M5/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>6</sup> G11B7/24, G11B7/24, B41M5/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 3-258590, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 18 November, 1991 (18. 11. 91) & US, 5459018, A & US, 5491003, A	1-4
PX	JP, 11-144316, A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 28 May, 1999 (28. 05. 99) (Family: none)	1-4
PX	JP, 11-138996, A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 25 May, 1999 (25. 05. 99) (Family: none)	1-4
PX	JP, 11-120614, A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 30 April, 1999 (30. 04. 99) (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search  
2 August, 1999 (02. 08. 99)

Date of mailing of the international search report  
17 August, 1999 (17. 08. 99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> G11B7/24, B41M5/26

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> G11B7/24, B41M5/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年  
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 3-258590, A (松下電器産業株式会社) 18. 11月. 1991 (18. 11. 91) & US, 5459018, A & US, 5491003, A	1-4
PX	J P, 11-144316, A (株式会社豊田中央研究所) 28. 5月. 1999 (28. 05. 99) (ファミリーなし)	1-4
PX	J P, 11-138996, A (株式会社豊田中央研究所) 25. 5月. 1999 (25. 05. 99) (ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 08. 99

国際調査報告の発送日

17. 08. 99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

蔵野 雅昭

印

5 D

8721

電話番号 03-3581-1101 内線 3549

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	J P, 1 1 - 1 2 0 6 1 4, A (株式会社豊田中央研究所) 3 0 . 4 月 . 1 9 9 9 (3 0 . 0 4 . 9 9) (ファミリーなし)	1 - 4